

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088121

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 08-201511

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1996

(72)Inventor : ENOKIDA TOSHIO
TAMANO MICHIKO
OKUTSU SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 07199339 Priority date : 04.08.1995 Priority country : JP
08191700 22.07.1996

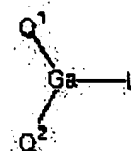
JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

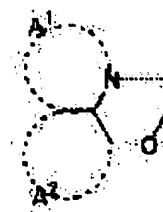
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound capable of emitting highly bright light having blue color to green color, excellent in an electron injection property, little in the deterioration of luminescence, high in reliability, and useful as the subject material.

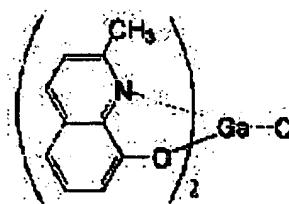
SOLUTION: This compound of formula I {Q1, Q2 are each a ligand of formula II [rings A1, A2 are each a (substituted) condensed six-membered aryl ring]; L is a halogen, a (substituted)aryl, etc.,}, e.g. a compound of formula III. The compound of formula I is obtained e.g. by reacting anhydrous gallium trichloride with 8-hydroxyquinoline in anhydrous ethanol.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2982699

[Date of registration] 24.09.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88121

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平8-201511

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月31日

(31) 優先権主張番号 特願平7-199339

(32) 優先日 平7(1995) 8月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-191700

(32) 優先日 平8(1996) 7月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

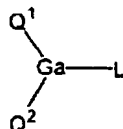
(57) 【要約】

【課題】 高輝度の青色から緑色までの発光が可能であり、電子注入性にも優れた、発光劣化が少なく信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が下記一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

【化1】



ロキシキノリン（誘導体）を表し、Lは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、-OR（Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基である。）、-O-Ga-Q³（Q⁴）（Q³およびQ⁴は、Q¹およびQ²と同じ意味を表す。）で示される配位子を表す。]

[式中、Q¹およびQ²は、それぞれ独立に、8-ヒド

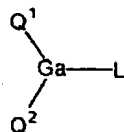
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

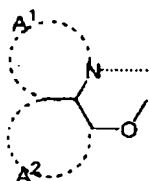
【化1】



〔式中、Q¹ および Q² は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される配位子を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、-OR¹ (R¹ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。) または -O-Ga-Q³ (Q⁴) (Q³ および Q⁴ は、Q¹ および Q² と同じ意味を表す。) で示される配位子を表す。〕

一般式〔2〕

【化2】



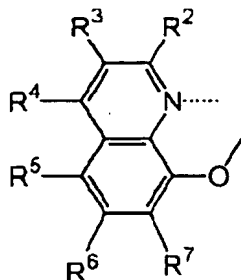
〔式中、環 A¹ および A² は、置換基を有しても良い互いに縮合した6員アリール環構造である。〕

【請求項2】 Lが-OR¹ である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項3】 Q¹ および/もしくは Q² が、下記一般式〔3〕で示される配位子である有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔3〕

【化3】



〔式中、R² および R⁷ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアル

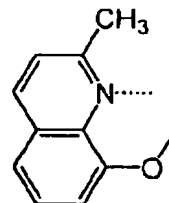
2

キル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。〕

【請求項4】 Q¹ もしくは Q² が、下記一般式〔4〕で示される配位子である請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔4〕

【化4】



10

【請求項5】 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1ないし4いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、請求項1ないし4いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層を、発光層と陰極の間に形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 アリールアミン誘導体を含有する層を発光層と陽極の間に形成してなる請求項5または6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に関するものであり、高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている (アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年

50

3

参照)。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は1000 cd/m²、最大発光効率率は1.5 lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題がある。また、青色発光の材料に関しても十分な発光輝度、発光効率を有する材料は少なく、これらの発光材料の開発が望まれていた。

【0004】

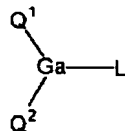
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]で示される化合物の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明をなすに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

【0006】一般式[1]

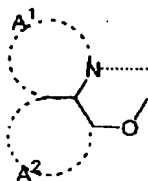
【化5】



[式中、Q¹ および Q² は、それぞれ独立に、下記一般式[2]で示される配位子を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、-OR¹ (R¹は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。)または-O-Ga-Q³ (Q⁴) (Q³ および Q⁴ は、Q¹ および Q² と同じ意味を表す。)で示される配位子を表す。]

一般式[2]

【化6】



[式中、環A¹ および A² は、置換基を有してよい互い

4

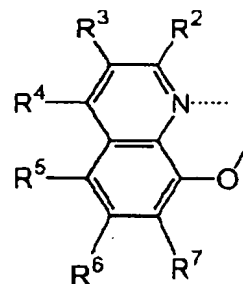
に縮合した6員アリール環構造である。]

【0007】更に、本発明は、Lが-OR¹である上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

【0008】更に、本発明は、Q¹ および/もしくは Q² が、下記一般式[3]で示される配位子である有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式[3]

【化7】

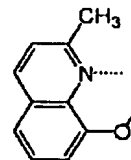


[式中、R² および R⁷ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。]

【0009】更に、本発明は、Q¹ もしくは Q² が、下記一般式[4]で示される配位子である請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式[4]

【化8】



【0010】更に、本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0011】更に、本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層を、発光層と陰極の間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0012】更に、本発明は、アリールアミン誘導体を含有する層を発光層と陽極の間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】

【0014】一般式[1]で示される化合物の配位子Q

10

20

30

40

50

1 ~ Q⁴ で示される一般式〔2〕の残基は、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基があるが、これらに限られるものではない。

【0015】一般式〔2〕で示される環A¹ およびA² は、互いに結合した置換もしくは未置換のアリール環もしくは複素環構造である。本発明の金属錯体はn型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

【0016】一般式〔2〕の配位子を形成する環A¹ およびA² の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロボキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロボキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロボキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基

等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

【0017】本発明の金属錯体化合物を有機EL素子に使用した場合、高性能の有機EL素子を作製することが可能になった。本発明の材料を発光材料として使用した場合、素子は青色～緑色までの広い発光領域で高い発光効率を示し、電子注入層もしくは電子注入型発光層等の直接陰極と接した層に使用した場合、素子は高い電子輸送性、陰極からの高い電子注入性を有するので極めて有利な有機EL素子材料であることがわかる。さらには、本発明の有機EL素子材料は300℃以上の融点を有するものが多く、発光輝度が高く長寿命の素子を作製する際にも極めて有利である。

【0018】一般式〔1〕の金属錯体化合物を形成する配位子Lは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、-OR¹ (R¹ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基である。)、-O-Ga-Q³ (Q⁴)で表される配位子である。LもしくはR¹ ~ R⁷ で示される基もしくは置換基の具体例は、環A¹ およびA² の箇所で示した置換基の具体例と同じである。さらには-O-Ga-Q³ (Q⁴)で表される配位子もしくは残基等を挙げることができる。

【0019】本発明の一般式〔1〕で示される化合物の合成方法の例を以下に示す。本発明のガリウム金属錯体は、ガリウム金属もしくはガリウム化合物と、錯体の配位子を形成するため、QもしくはLの配位子残基を有する化合物とを原料として使用により合成できる。ガリウム化合物としては、アルキルガリウム、ハロゲン化ガリウム、酢酸ガリウム、硝酸ガリウム、硫酸ガリウム、砒化ガリウム、窒化ガリウム、リン化ガリウム、硫化ガリウム、セレン化ガリウム、テルル化ガリウム、水酸化ガリウム、酸化ガリウム、トリメトキシガリウム、トリエトキシガリウム、トリイソプロポキシガリウムなどのガリウムアルコキシド、ジエチルガリウムクロライド、または一部アセチルアセトナートで置換されたガリウム化

合物であってもよい。合成は反応性、安全性などからガリウムアルコキシドが好ましいがこれらに限られるものではない。また、Qで示される配位子残基としては、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基がある。

【0020】合成に使用する溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、ジメチルホルムアミド、キノリン、スルホラン、水などから選択される。反応温度は、配位子の金属錯体形成速度により決定される。0℃～250℃の間、さらには20℃～80℃が好ましい。反応は10分～24時間で行われる。合成条件は、金属化合物、配位子、溶剤、触媒などの条件により決定されるものであり、これらに限定されるものではない。

【0021】一般式〔1〕のガリウム錯体は、アルキルガリウム、ガリウムアルコキシドなどのガリウム化合物

に、Qで示される配位子残基を形成させる化合物として、2-メチル-8-ヒドロキシキノリンなどの立体障害性の大きな配位子化合物を反応させて、ガリウム1原子に対して2個の配位子残基を結合させる。配位子は、それぞれ必要な残基と結合して本発明のガリウム錯体を形成させている。ガリウム金属は、アルキル基、酸素原子、ハロゲン原子との結合が強く、安定な金属錯体を形成させることができる。さらには、2-メチル-8-ヒドロキシキノリンなどのように、2位にアルキル置換基を有する8-ヒドロキシキノリンに対して、安定なアルミニウム金属錯体を形成することは難しいが、ガリウムは安定な金属錯体を形成することができることから、他の金属錯体に比べて有利である。

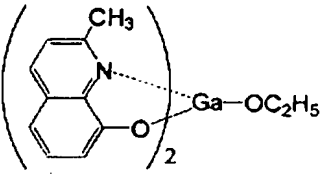
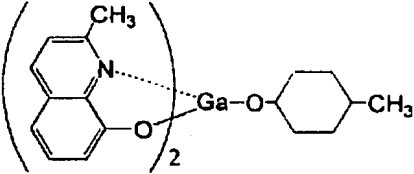
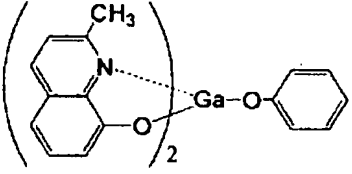
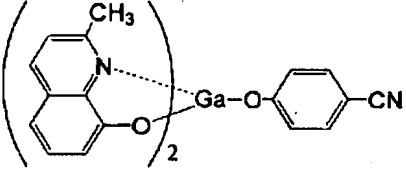
【0022】本発明の一般式〔1〕の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、これらに限られるものではない。

【0023】

【表1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

【0024】

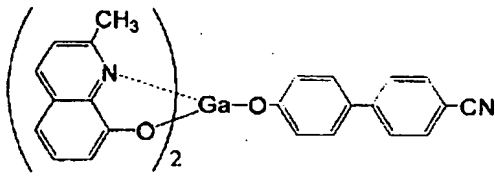
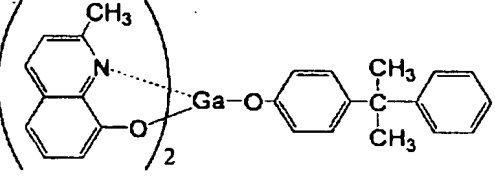
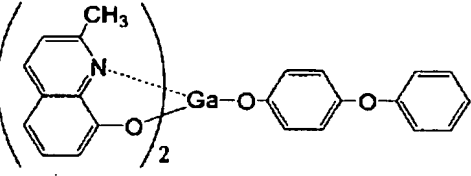
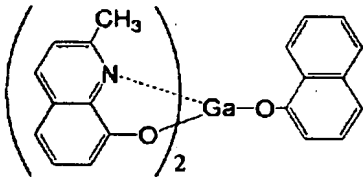
化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

【0025】

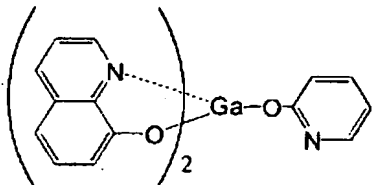
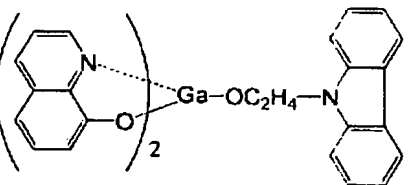
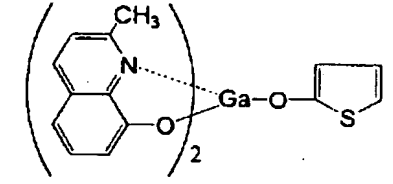
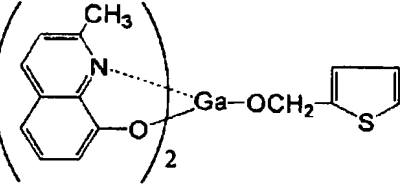
11.

化合物	化学構造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

【0026】

化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

化合物	化学構造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

化合物	化学構造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

化合物	化学構造
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	

【0030】上記ガリウム金属錯体は、水、有機溶剤による洗浄、適切な溶剤からの再結晶、昇華精製法など、もしくはそれらを組み合わせることにより必要な純度を得ることができる。

【0031】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式[1]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送することができるが、電子輸送性がより優れているので有機EL素子の電子注入層に使用することが出来る。また、この化合物を発光材料として発光層に使用した有機EL素子は、電界を印加した際に強い青色から緑色の蛍光を発するので、発光材料として使用することも可能であり、高い発光特性を持つ有機EL素子を作製することが可能になった。

【0032】有機EL素子は、多層構造にすることによりクエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0033】本発明の金属錯体化合物を電子注入材料として使用した場合に、使用することが可能である公知の発光材料またはドーピング材料としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ジアミン、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニリアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリ

メチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。発光材料として特に適した化合物としては、金属錯体化合物、ビススチリル化合物、共役系重合体、アリーールアミン誘導体がある。

【0034】金属錯体化合物としては、(8-ヒドロキシキノリノナト)リチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)マンガン、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)銅、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)マグネシウム、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-[2-ベンゾオキサゾリノナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾチアゾリノナト]フェノラート)亜鉛等がある。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0035】ビススチリル化合物としては、連結基として置換基を有しても良いフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミンやN-エチルカルバゾールの2価の残基等であるビススチリル化合物が挙げられる。具体的には、ジフェニルアミノ-1,4-ビススチリルベンゼン、ジトリルアミノ-1,4-ビススチリルベンゼン、ジフェニルアミノ-4,4'-ビススチリルビフェニル、3-(N-エチルカルバゾール)-4,4'-ビススチリルビフェニル、ビス(4,4'-[2,2-ジフェニルビニル])ビフェニル等がある。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0036】共役系重合体としては、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでも良いアリーレン基単独もしくは、ビニル基等の共役基とともに重合した繰り返し単位2以上10000以下の重合体がある。具体的には、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-チオフェン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-m-フェニレンビニレン)、ポリ

(2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジデシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(3-n-オクチル-2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(1,4-ナフタレンビニレン)、ポリ(9,10-アントラセンビニレン)等およびそれらの共重合体がある。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0037】アリーールアミン誘導体としては、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を含んでも良いアリーレン基に、置換ジアミノ基を置換した化合物がある。具体的には、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1,4-フェニル-4,4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1,3-フェニル-4,4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1,4-ナフチル-4,4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-n-オクチルフェニル)-9,10-アントラニル-4,4'-ジアミン、N, N, N', N'-[4-(α, α' -ジメチルベンジル)フェニル]-アントラニル-9,10-ジアミン等がある。これらの化合物は単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0038】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0039】本発明の金属錯体化合物を発光材料として

10

20

30

40

50

使用した場合に、使用することが可能である電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、金属錯体等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。また、正孔注入材料としては、上記記載の正孔注入材料を使用することができる。

【0040】本発明の一般式〔1〕の化合物は、発光材料として発光層内での使用することができ、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも一種が同一層に含有されてもよい。また、一般式〔1〕の化合物は、陰極である金属電極からの高い電子注入能力および電子輸送能力を持っているので、発光層と陰極との間の電子注入層に使用することも可能である。

【0041】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率が選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0042】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定される

ものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0043】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0044】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0045】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0046】以上のように、本発明では、有機EL素子の発光層もしくは電子注入層に一般式〔1〕の化合物を用いたため、発光輝度や発光効率等の有機EL素子特性を向上させることができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるので、従来まで大きな問題であった経時での劣化も大幅に低下させることができた。

【0047】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細

に説明する。本実施例では表面抵抗値10 (Ω/\square) のITO電極付きガラス板を使用して有機EL素子を作製した。

【0049】(合成例1) フラスコ中に無水三塩化ガリウム5.0g、無水エタノール100mlを入れて攪拌する。さらに、無水エタノール100ml中に、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを溶解させた溶液を滴下した。室温で1時間攪拌した後、析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して8.9gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物(1)であることがわかった。化合物(1)の赤外線吸収スペクトルを図1に示す。

【0050】(合成例2) フラスコ中にトリメトキシガリウム5.0g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、フェノール2.9gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して6.3gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物(7)であることがわかった。化合物(7)の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

【0051】(合成例3) フラスコ中にトリメトキシガリウム5.0g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、4-ヒドロキシビフェニル5.3gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して7.2gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物(9)であることがわかった。化合物(9)の赤外線吸収スペクトルを図3に示す。

【0052】(合成例4) フラスコ中にトリイソプロポキシガリウム7.2g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、4-シクロヘキシルフェノール5.5gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して7.4gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定し

た結果、化合物(12)であることがわかった。化合物(12)の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

【0053】(合成例5) フラスコ中にトリメトキシガリウム5.0g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、1-ナフトール4.5gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して6.5gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物(16)であることがわかった。化合物(16)の赤外線吸収スペクトルを図5に示す。

【0054】(合成例6) フラスコ中にトリメトキシガリウム5.0g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、2-ナフトール4.5gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して6.6gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物(17)であることがわかった。化合物(17)の赤外線吸収スペクトルを図6に示す。

【0055】(合成例7) フラスコ中に、8-ヒドロキシキナルジン9.0g、ガリウム-ジイソプロポキシアセチルアセテート11.5g、トルエン200mlを入れて室温で20時間攪拌した。得られた溶解液を、真空減圧下、50℃で蒸留させ、トルエンを蒸発させて黄色のペースト状化合物を得た。得られた化合物をトルエンで洗浄し、真空乾燥して8.7gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物(26)であることがわかった。

【0056】本発明の化合物を発光材料として発光層に使用した例を以下に述べる。

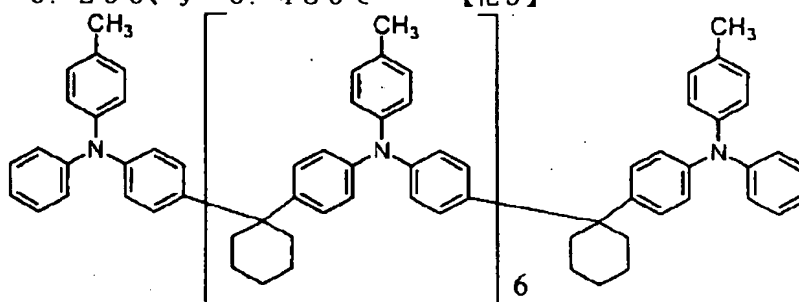
実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(29)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)を発光材料として真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vで発光輝度6800 (cd/m

2) の青色発光が得られ、発光効率 η は 0.52 (lm/W) であり、色度は $x=0.290$ 、 $y=0.430$ であ

あった。

【化9】



化合物 (29)

【0057】実施例2~16

発光材料として表2の化合物を使用する以外は、実施例1と同じ方法で有機EL素子を作成して、直流電圧12

V発光輝度、発光効率を測定した。結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
2	(2)	6500	0.53
3	(3)	6000	0.51
4	(6)	6000	0.50
5	(4)	6800	0.55
6	(5)	7100	0.61
7	(7)	6900	0.57
8	(9)	7000	0.57
9	(18)	7000	0.53
10	(20)	6800	0.55
11	(19)	6800	0.55
12	(21)	6300	0.52
13	(22)	6500	0.54
14	(25)	6600	0.55
15	(26)	7200	0.63
16	(27)	6000	0.50

【0059】実施例17

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(1)、ポリ-N-ビニルカルバゾールを3:5の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。陰極は、 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vで1000 (cd/m^2) の青色発光が得られ、発光効率 η は 0.23 (lm/W) であった。

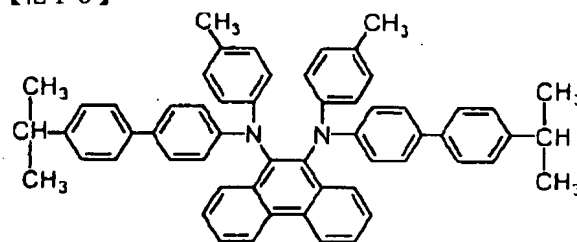
【0060】実施例18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(18)、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、下記化学構造で示される化合物(30)、ポリカーボネート樹脂を3:2:3:2の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発

光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。陰極は、 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vで1500 (cd/m^2) の青緑色発光が得られ、発光効率 η は 0.42 (lm/W) であった。

【0061】

40 【化10】



化合物 (30)

【0062】実施例19

50 洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(29)

をクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティングにより膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(26)を蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールの膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vで6500(c d/m²)の青緑色の発光が得られ、発光効率は0.65(lm/W)であった。

【0063】実施例20

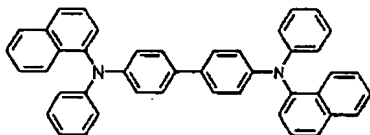
洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(29)を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(7)を蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(25)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vで6300(c d/m²)の青色の発光が得られ、発光効率は0.68(lm/W)であった。

【0064】実施例21

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(31)を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(7)を蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(17)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで16000(c d/m²)の青色の発光が得られ、発光効率は2.04(lm/W)であった。

【0065】

【化11】



化合物(31)

【0066】次に、本発明の化合物を電子注入材料として電子注入層に使用した例を以下に述べる。

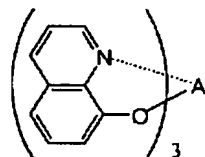
【0067】実施例22

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次い

で、下記化学構造で示される化合物(32)を蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(9)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムを100:3で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで13500(c d/m²)の黄緑色の発光が得られた。

10 【0068】

【化12】



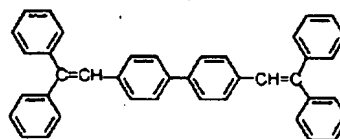
化合物(32)

【0069】実施例23

20 洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、下記化学構造で示される化合物(33)を蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(9)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムを100:3で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで12000(c d/m²)の青色の発光が得られた。

30 【0070】

【化13】



化合物(33)

【0071】実施例24

40 洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、数平均分子量25,000のポリ(2,5-ヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)をクロロホルムに溶解させた液を正孔注入層の上にスピンコーティングして、膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(9)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで10500(c d/m²)

の緑黄色の発光が得られた。

【0072】実施例25

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(30)を蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(7)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムを100:3で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで15000(cd/m^2)、発光効率2.35(lm/W)の青緑色の発光が得られた。

【0073】比較例1

発光層を化合物(7)に代えて化合物(34)を使用する以外は実施例21と同様の方法で有機EL素子を作製して発光輝度を測定した。この素子は、直流電圧8Vで11000(cd/m^2)の黄緑色発光が得られ、発光

例	電子注入材料	輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
実施例25	化合物(7)	12000	2.35
比較例2	化合物(32)	9500	1.25
比較例3	化合物(34)	6500	0.80

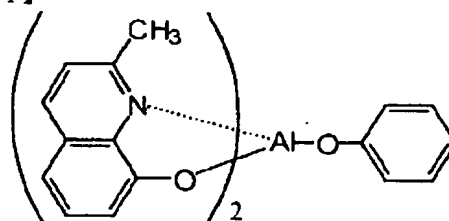
【0077】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において青色から青緑色の発光色、および5000(cd/m^2)以上の発光輝度があり、高い発光効率を得ることができた。さらに、本実施例で示された全ての有機EL素子について、3(mA/cm^2)で連続発光させたところ、10,000時間以上の間、初期発光輝度の半分以上の輝度を観測することができた。実施例25の有機EL素子が10,000時間以上安定な発光輝度を有し、ダークスポットもほとんど観察されなかったのに対して、同条件で作製した比較例2および3の有機EL素子は、500時間以下の発光時間で初期の発光輝度の半以下になり、ダークスポットの数が多く、寿命時間の測定とともに、その数が増加して、更に大きくなった。これは、本発明の化合物と比較して、発光層と陰極層との密着性、成膜性が悪いこと、発光層と陰極との仕事関数の差異が大きいことが考えられる。以上の結果から、発光層、もしくは発光層と陰極の間の層に本発明の有機EL素子材料を使用した有機EL素子は、高い発光効率および発光素子の長寿命化を達成することができた。

【0078】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝

効率は0.81(lm/W)であった。この発光は化合物(34)からの発光であることを確認した。

【0074】

【化14】



化合物(34)

【0075】比較例2~3

電子注入層を化合物(7)に代えて表3の化合物を使用する以外は実施例25と同様の方法で有機EL素子を作製して発光輝度を測定した。

【0076】

【表3】

度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

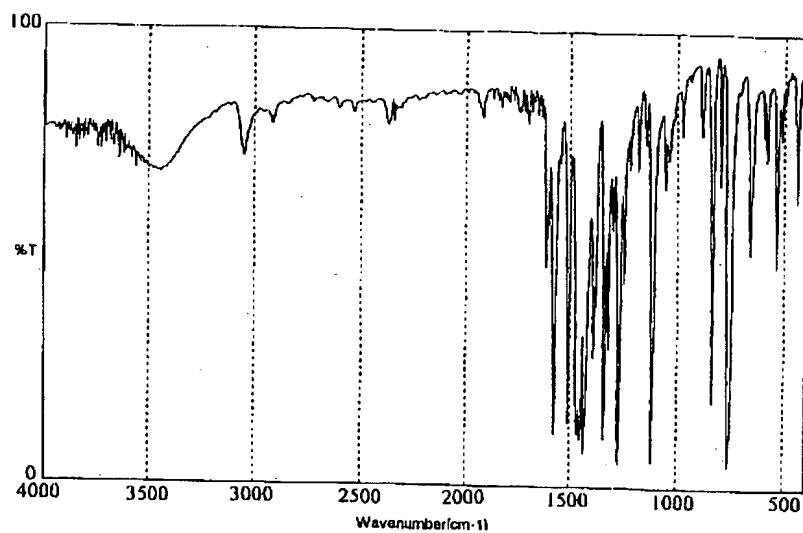
30 【0079】

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料として発光層に、もしくは発光層と陰極の間の層に本発明の化合物を使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率を示し、長寿命の有機EL素子を得ることができた。以上により、本発明で示した化合物を、有機EL素子の少なくとも一層に使用することにより、高い発光輝度、高い発光効率、長寿命の有機EL素子を容易に作製することが可能になった。

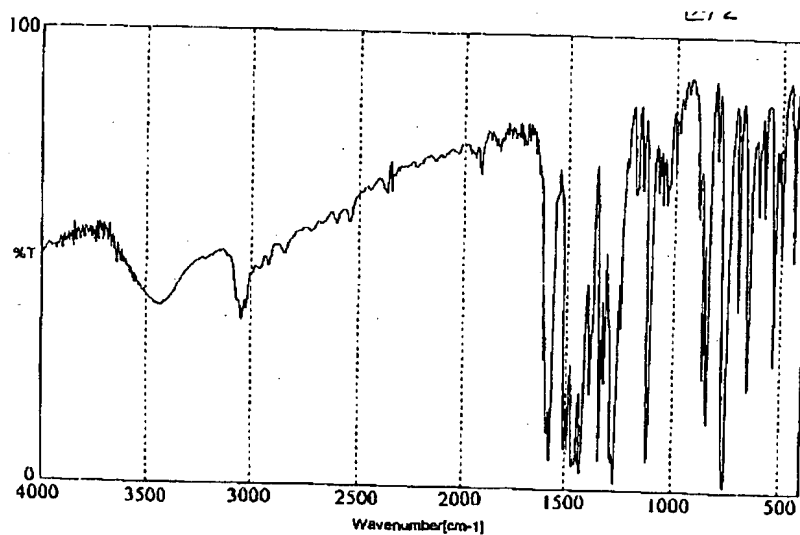
【図面の簡単な説明】

- 40 【図1】化合物(1)の赤外線吸収スペクトル図
- 【図2】化合物(2)の赤外線吸収スペクトル図
- 【図3】化合物(9)の赤外線吸収スペクトル図
- 【図4】化合物(12)の赤外線吸収スペクトル図
- 【図5】化合物(16)の赤外線吸収スペクトル図
- 【図6】化合物(17)の赤外線吸収スペクトル図

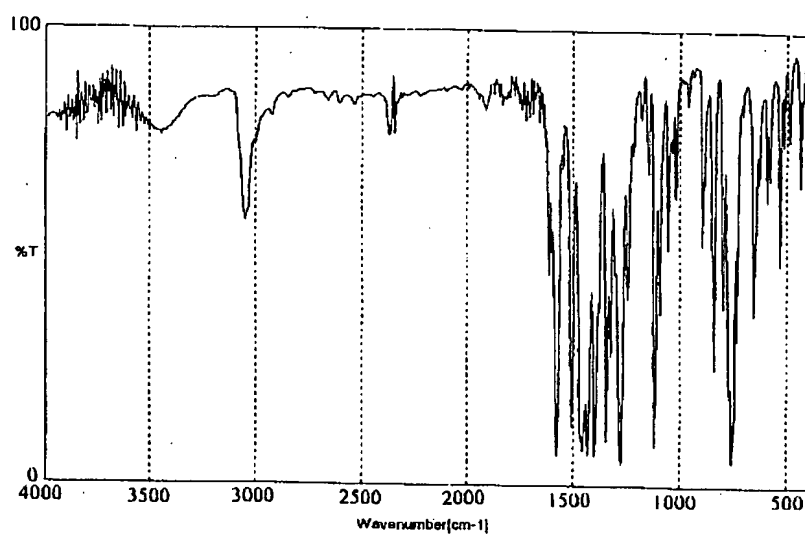
【図1】



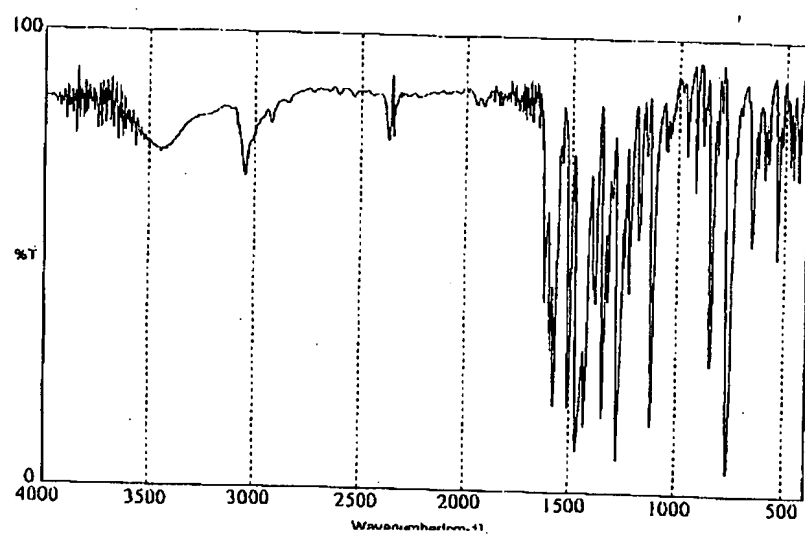
【図2】



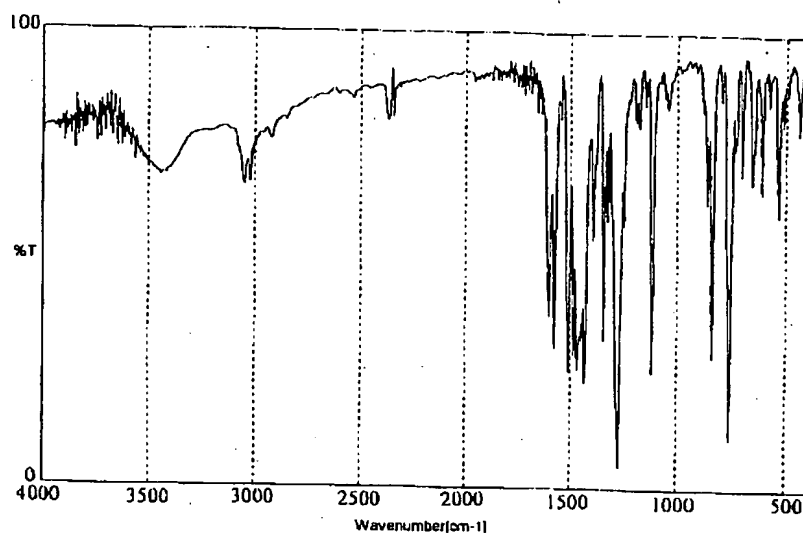
【図3】



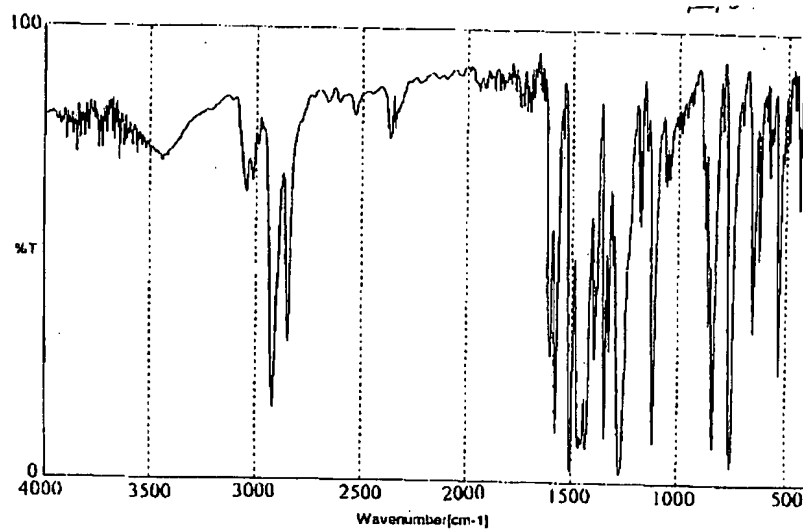
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成9年6月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

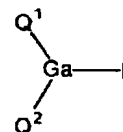
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

【化1】

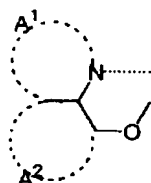


〔式中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される配位子を表し、 L は置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは

未置換の複素環基、 $-OR^1$ (R^1 は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。) または $-O-Ga-Q^3$ (Q^4) (Q^3 および Q^4 は、 Q^1 および Q^2 と同じ意味を表す。) で示される配位子を表す。]

一般式 [2]

【化2】



[式中、環 A^1 および A^2 は、置換基を有しても良い互いに縮合した6員アリール環構造である。]

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

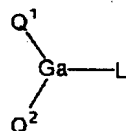
【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】一般式 [1]

【化3】

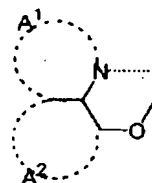


[式中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立に、下記一般式 [2] で示される配位子を表し、 L は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、 $-OR^1$ (R^1 は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。) または $-O-Ga-Q^3$ (Q^4) (Q^3 および Q^4 は、 Q^1 および Q^2 と同じ意味を表す。) で示される配位子を表す。]

換もしくは未置換の複素環基である。) または $-O-Ga-Q^3$ (Q^4) (Q^3 および Q^4 は、 Q^1 および Q^2 と同じ意味を表す。) で示される配位子を表す。]

一般式 [2]

【化4】



[式中、環 A^1 および A^2 は、置換基を有してよい互いに縮合した6員アリール環構造である。]

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】一般式 [1] の金属錯体化合物を形成する配位子 L は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、 $-OR^1$ (R^1 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基である。)、 $-O-Ga-Q^3$ (Q^4) で表される配位子である。 L もしくは $R^1 \sim R^7$ で示される基もしくは置換基の具体例は、環 A^1 および A^2 の箇所で示した置換基の具体例と同じである。さらには $-O-Ga-Q^3$ (Q^4) で表される配位子もしくは残基等を挙げることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【表1】

化合物	化学構造
(3)	
(4)	

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】（合成例1）フラスコ中にトリメトキシシリウム5.0g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、フェノール2.9gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して6.3gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物（7）であることがわかった。化合物（7）の赤外線吸収スペクトルを図1に示す。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】（合成例2）フラスコ中にトリメトキシシリウム5.0g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、4-ヒドロキシピフェニル5.3gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して7.2gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物（9）であることがわかった。化合物（9）の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】（合成例3）フラスコ中にトリイソプロポキシシリウム7.2g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、4-シクロヘ

キシルフェノール5.5gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して7.4gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物（12）であることがわかった。化合物（12）の赤外線吸収スペクトルを図3に示す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】（合成例4）フラスコ中にトリメトキシシリウム5.0g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、1-ナフトール4.5gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して6.5gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物（16）であることがわかった。化合物（16）の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】（合成例5）フラスコ中にトリメトキシシリウム5.0g、無水エタノール100gを入れて攪拌する。さらに、8-ヒドロキシキナルジン9.0gを無水エタノール140gに溶解させた溶液を滴下して、60℃で30分間攪拌する。さらに、2-ナフトール4.5gを入れて70℃で30分間攪拌し、その後、8-ヒドロキシキナルジン4.9gを入れて70℃で5時間攪拌した後に析出した固体をろ過して、無水エタノールで洗浄し、真空乾燥して6.6gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物（17）であることがわかった。化合物（17）の赤外線吸収スペクトルを図5に示す。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】（合成例6）フラスコ中に、8-ヒドロキ

シキナルジン9. 0 g、ガリウム-ジイソプロポキシアセチルアセート11. 5 g、トルエン200 mlを入れて室温で20時間攪拌した。得られた溶解液を、真空減圧下、50℃で蒸留させ、トルエンを蒸発させて黄色のペースト状化合物を得た。得られた化合物をトルエンで洗浄し、真空乾燥して8. 7 gの黄白色粉末を得た。この黄白色粉末の元素分析、質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルを測定した結果、化合物(26)であることがわかった。

【手続補正12】

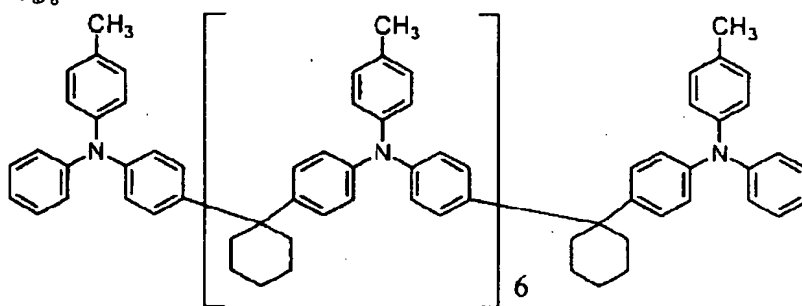
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】本発明の化合物を発光材料として発光層に使用した例を以下に述べる。



化合物(29)

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】実施例2～14

発光材料として表2の化合物を使用する以外は、実施例1と同じ方法で有機EL素子を作成して、直流電圧12

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(29)を真空蒸着して、膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(3)を発光材料として真空蒸着して膜厚50 nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12 Vで発光輝度6800 (cd/m²)の青色発光が得られ、発光効率0.52 (lm/W)であり、色度はx=0.290、y=0.430であった。

【化5】

V発光輝度、発光効率を測定した。結果を表2に示す。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】

【表2】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
1	(3)	6000	0.51
2	(6)	6000	0.50
3	(4)	6800	0.55
4	(5)	7100	0.61
5	(7)	6900	0.57
6	(9)	7000	0.57
7	(18)	7000	0.53
8	(20)	6800	0.55
9	(19)	6800	0.55
10	(21)	6300	0.52
11	(22)	6500	0.54
12	(25)	6600	0.55
13	(26)	7200	0.63
14	(27)	6000	0.50

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】削除

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】実施例15

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(18)、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、下記化学構造で示される化合物(30)、ポリカーボネート樹脂を3:2:3:2の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。陰極は、 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vで1500(cd/m^2)の青緑色発光が得られ、発光効率は0.42(lm/W)であった。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】実施例16

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(29)をクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティングにより膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(26)を蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により2-(4-tert-ブチルフェ

ニル)-5-(ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールの膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vで6500(cd/m^2)の青緑色の発光が得られ、発光効率は0.65(lm/W)であった。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】実施例17

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(29)を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(7)を蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(25)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧12Vで6300(cd/m^2)の青色の発光が得られ、発光効率は0.68(lm/W)であった。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】実施例18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(31)を真空蒸着して、膜厚30nm

の正孔注入層を得た。次いで、化合物(7)を蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(17)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで16000(cd/m^2)の青色の発光が得られ、発光効率は2.04(lm/W)であった。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】実施例19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、下記化学構造で示される化合物(32)を蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(9)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムを100:3で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで13500(cd/m^2)の黄緑色の発光が得られた。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正内容】

【0069】実施例20

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、下記化学構造で示される化合物(33)を蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(9)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムを100:3で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで12000(cd/m^2)の青色の発光が得られた。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正内容】

【0071】実施例21

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、数平均分子量25,000のポリ(2,5-ヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)をクロロホルムに溶解させた液を正孔注入層の上にスピンコーティングして、膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(9)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで10500(cd/m^2)の緑黄色の発光が得られた。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】実施例22

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(30)を蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により化合物(7)の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、アルミニウムとリチウムを100:3で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧8Vで15000(cd/m^2)、発光効率2.35(lm/W)の青緑色の発光が得られた。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】

【表3】

例	電子注入材料	輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
実施例22	化合物(7)	12000	2.35
比較例2	化合物(32)	9500	1.25
比較例3	化合物(34)	6500	0.80

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において青色から青緑色の発光色、および5000 (cd/m^2) 以上の発光輝度があり、高い発光効率を得ることができた。さらに、本実施例で示された全ての有機EL素子について、3 (mA/cm^2) で連続発光させたところ、10,000時間以上の間、初期発光輝度の半分以上の輝度を観測することができた。実施例22の有機EL素子が10,000時間以上安定な発光輝度を有し、ダークスポットもほとんど観察されなかったのに対して、同条件で作製した比較例2および3の有機EL素子は、500時間以下の発光時間で初期の発光輝度の半分以下になり、ダークスポットの数が多く、寿命時間の測定とともに、その数が増加して、更に大きくなった。これは、本発明の化合物と比較して、発光層と陰極層との密着性、成膜性が悪いこと、

発光層と陰極との仕事関数の差異が大きいことが考えられる。以上の結果から、発光層、もしくは発光層と陰極の間の層に本発明の有機EL素子材料を使用した有機EL素子は、高い発光効率および発光素子の長寿命化を達成することができた。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】化合物(7)の赤外線吸収スペクトル図

【図2】化合物(9)の赤外線吸収スペクトル図

【図3】化合物(12)の赤外線吸収スペクトル図

【図5】化合物(16)の赤外線吸収スペクトル図

【図4】化合物(17)の赤外線吸収スペクトル図

【手続補正27】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】削除